\*

L6 ANSWER 19 OF 33 HCA COPYRIGHT 2001 ACS Full-text 114:193378 HCA

Aromatic acid amine salt multilayer film with structural periodicity Takeya, Yutaka; Matsuzawa, Hiroshi; Iwata, Kacru IN

Teijin Ltd., Japan PΑ

Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.

CODEN: JKXXAF

Patent DT

Japanese <u>-</u>-

FAN.CNT 1

APPLICATION NO. DATE PATENT NO. KIND DATE -----JP 1989-11861 19890123 PI JP 02193954 A2 19900731

OS MARPAT 114:193378 AB The multilayer film, with periodical structure in the thickness orientation, comprises C10-22 linear alkylamine salt of arom. conjugated acid R(CH:CH)1CH:C(CN)CO2H[1 = 0,1,2; R = (substituted) arom. residue].Me cyanate and p-dimethylaminocinnamoyl aldehyde were treated to give 5-(4-dimethylaminophenyl)-2-cyano-2,4-pentadienoic acid (I). The soln. of I and a soln. of C18H37COCHNHCOC6H4C18H37CO(CH2)2O(CH2)4NMe3Br were repeatedly contacted to give the multilayer film useful for elec. materials, waveguides, optoelec. devices, etc.

③日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

# ②公開特許公報(A) 平2-193954 ❸公開 平成2年(1990)7月31日

@lnt.Cl. \* C 07 C 235/52 323/€2 23/00 / C 09 B

識別記号

宁内整理番号

8519-4H 7327-4H 6761-4H 8217-4H 8217-4H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

薄膜規則性構造体 包発明の名称

②特 願 平1-11861

J

@出 願 平1(1989)1月23日

包発 明 者

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研

志 松沢 12発 明 者

究センター内 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研

究センター内

茧 笠 ②発 明 者

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研 究センター内

帝人株式会社 ②出 顋 人 弁理士 前田 純博 包代 理 人

大阪府大阪市東区南本町1丁目11番地

#### **糸田** # 明

## 1. 発明の名称

## 薄膜規則性構造体

## 2. 特許請求の範囲

1. 膜の厚み方向に周期性を有し、下記一般式 (I)で表わされる含芳香族共役カルボン酸、

Ar- (CH = CH) 
$$\ell$$
 - Ch = C(CN) - COOH... (I)

「式中、』はり、1または2を示す。Ar-は置う 、換または無置換芳香族基を表わす。

と炭素数10~22の直鎖アルキル基を含むアミン との塩から主としてなることを特徴とする累積

2. 一般式(I)で表わされる合芳香族共役力 ルポン酸の45~が無置換の炭素数5~14の芳香 族基または一価のアルキル基、ジアルキルアミ ノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ニトリ ル基、ニトロ基、アルコキシカルポニル基、ア

シルオキシ基、カルバモイル基及びアミド基か らなる群より選ばれる一種で置換された炭素数 5~14の芳香族基からなることを特徴とする請 求項1記載の累積膜。

3. 炭素数10~22の直鎖アルキル基を含むアミ ンが下記一般式(I)で表わされるアミンであ ることを特徴とする請求項1記載の累積膜。

$$\begin{array}{c} \text{C H}_{3} \; \left( \; \text{C H}_{2} \; \right) \; _{m} \; - \; \text{O} \; - \; \overset{\text{O}}{\text{C}} \; - \; \overset{\text{I}}{\text{C}} \; - \; \overset$$

☆式中、パパは頂ーまたは異なる10~22の整っ 数、n は2~14の整数、k は2または3、 i━ A ′ r ー は炭素数 6 ~ 14 の三価の芳香族族化 ||水素基、一Q及び一Wは同一または異なる水

業原子または簡素数~~ものアルキル基を表

4、 下記一般式(1)で表わされる台芳香族共 投力ルポン酸、

Are (OH=OH)  $\chi$  = OH=O(ON) = 000hm  $\chi$  I)

・式中、』は日、1または2を示す。47-は閩 、換または無置換芳香族基を表わす。 を含む水溶液の表面に、炭素数10~22の直鎖ア ルキル基を含むアミンを展開することにより得 られる単分子膜を基板上に累積することを特徴 とする含芳香族共役カルボン酸と直鎖アルキル アミンとの塩から主としてなる業積膜の製造法。 3.発明の詳細な説明

## [産業上の利用分野]

本発明は、規則性薄膜構造体、詳しくは、分子 内に親水基と疎水基を有する構造の分子において、 親水-疎水のバランスが保たれた分子膜を膜の厚 み方向に規則的な周期性に緊積された薄膜構造体

種用途への応用展開の途が閉ざされていることが 多い。近年、この欠点を克服するためにラングミ ュアープロジェット法(LB法)が主として用い られるようになった。このLB法は、分子内に親 水基と疎水基を有する構造の分子において、親水 - 疎水のパランスが保たれている時、該分子は水 面で親水基を下に向けた単分子膜を形成すること を利用して、一分子の厚みで規制された緊積膜を 作成する方法をいう。一般に広い面積では分子は、 水面上で粗な状態で存在するが、面積を逐次低下 させると、該分子の分子間力によって相互作用の 結果、二次元的な固体膜になる。この状態で適当 な基板に転移させることで単分子膜、または単分 子膜を重ねて案積膜を形成させることができる。 ところが、このような状態で累積転移が行なわれ るためには、その条件を設定することが難しく、 有機分子の化学構造。単分子膜展開条件、基板材 の材質、表面状態等各種の因子が複雑に混じり台 うために、所望するような規則的構造体を作成す るために多くの困難をともなうのが実情である。

とその製造方法に関する。この構造体は、電気絶 縁材料、耐燥耗用保護膜、電子材料での半導体素 子,導被路,電気光学素子,非線形光学材料等の 各種材料への応用が出来るものである。

### 〔從来技術〕

有機物質の超薄膜の形成法に関しては、過去に 多くの提案が為されている。最も簡便な方法とし て、有機物質を適当な溶媒に溶解し、基板材の上 に展開流延する方法があるが、一般には溶媒の蒸 発速度,有機物質の会合性の影響の為に、数ミク ロン以下の薄膜を製膜することは困難である。従 って、有機薄膜形成法としては遠心力を用いたス ピンコート法、真空蒸着法、プラズマ反応膜、電 解重合膜、水面展開法等が、上述の欠点を克服す る手法として提唱されている。

しかしながら、いずれの方法も、得られる談の 構造の規則性を完全に制御することは、かなり難 しいのが現状である。このような構造の不規則性 の特徴の為に、有機材料の薄膜に期待される各種 の機能を充分に発揮することが出来なくなり、各

また、LB膜法の特徴から判るように、単分子 膜、累積膜を構成するには、疎水基同士の凝集が 必須であるために、当該分子は、長鎖で、かつ直 鎖状の炭化水素基を有していなければならず、低 分子の親水性の分子では水魔への溶解が生起し、 上述の規則性構造体を形成することは出来ない。 このために形成される累積膜の構造は、かなり限 定されたものにならざるを得ず、産業実用上問題 になることが多い。

## [発明の目的]

本発明は、膜の厚み方向に規則性が優れた新し い構成物質からなる規則性薄膜構造体を提供する のを目的とすると共に、水溶性低分子を規則性薄 膜構造体の主要な構成成分として導入されること を特徴とする新規な規則性薄膜構造体、並びにそ の製造法に関することを目的とする。

## [発明の構成]

本発明者は、前記目的を達成すべく鋭意研究の 結果、炭素数10~22の直鎖アルキル基を含むアミ ンが、それ自身では凝集体を構成しえない下記ー 級式・11で表わされる合著電族のカルボン酸誘 場体とで、アンモニウム選集体を形成させること で、下記一般式(11)の水溶性カルボン酸が膜の 厚み方向に規則的な周期性で存在する薄膜が形成 されることを見いだした。

即ち、本発明は、膜の厚み方向に周期性を有し、 内部一般式(1)で表わされる合芳香族共投力ルー ポン酸、

$${\rm Ar-~(CH-CH)}_{\rm II} = {\rm CH-C(CN)}_{\rm II} = {\rm C00hm}_{\rm II} ({\rm II})$$

r式中、1は0、1または2を示す。47-は遺換しまたは無置換芳香族基を表わす。

と代素数10~22の直鎖アルキル基を含むアミンと の塩から主としてなることを特徴とする累積膜で ある。

また、本発明は、下記一般式(I)で表わされる含芳香族共设カルボン酸、

$$Ar - (CH = CH) l - CH = C(CN) - COOH - (I)$$

~14の芳香族基が用いられる。

無置換の炭素数 5~14の芳香族基としてはフェニル基・ナフチル基及びアンチル基などがある。

置換された炭素数 5~14の芳香族基へ置換している、一価のアルキル基としては、メチル基、プロピル基、プチル基、ベンチル基などがある。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基などがある。アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基などがある。

一般式(I)で表わされるカルボン酸は、 ボキシル基を接続する同じ炭素にシアノ基を接続しているためできるの酸性があることができるかできるカルボン酸を形成することができるカルボン酸としては、3~(4~メトキーフェニル)~2~シアノブロペンで、3~(4~ジェチルアミノブロペン酸、3~(4~ジェチルアミーシアノブロペン酸、3~(4~ジェチルアミノブロペン酸、3~(4~ジェチルアミノブロペン酸、3~(4~ジェチルアミ

・式中、 1 はご、 でまたは 2 を示す。 かーは 置換 、または 無置 検 芳香族 基を 表わす。

を含む水溶液の表面に、炭素数10~11の直鎖アルギル基を含むアミンを展開することにより得られる単分子膜を基板上に素積することを特徴とする合
岩香族共役カルボン酸と直鎖アルキルアミンとの進から主としてなる累積膜の製造法である。

炭素数16~22の直鎖アルキル基を含むアミンは アルキルバライド塩で使用することが好適である。 一般式(1)で表わされる含苦香族共役カルボン 酸を含む水溶液はpH5~13、温度1~45℃がよい。 得られた単分子膜は2~50mk/m の圧力で緊積す ることができる。

一般式(I)で表わされる含芳香族共役カルボン酸のAFーで表わされる部分は、無置換の炭素数5~14の芳香族基または一価のアルキル基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アルキルボニル基、エトリル基、エトロ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基及びアミド基からなる群より選ばれる一種で置換された炭素数5

ノフェニル)-2-シアノプロペン酸, 3-(4 - ジプロピルアミノフェニル) - 2 - シアノブロ ベン酸、3- (4-メチルチオフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(4-エチルチオフェニ ル) -2-シアノプロペン酸,3-(4-プロピ ルチオフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(4-シアノフェニル)-2-シアノプロペン酸, 3-(4-二トロフェニル)-2-シアノプロペ ン酸、3- (ムーアセトアミドフェニル) -2-シアノプロペン酸、3-(4-プロピルアミドフ ェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(4-ジ メチルアミノペンソイル) -2-シアノプロペン 酸、3-(4-アセトキシフェニル)-2-シア ノブロベン酸、3-(4-メチルオキシベンソイ ル)-2-シアノプロペン酸、3-(4-メギル フェニル) - 2 - シアノプロペン酸、3 - (4 -エチルフェニル) -2-シアノプロペン酸, 5-(4-メトキシフェニル)-2-シアノ-2.4 -パンタジエン酸、5-(4-エトキシフェニル) - 2 - シアノー2,4 - ペンタジエン酸、5 - (4

- プロピルオキシフェニル) - 2 - シアノー2.4 - ペンタジエン蔵、5- (4-ブチルオキシフェ エルテー2ーシアパー2,4 ーベンタジエン酸、 $\xi$ - ・4 -ジメチルアミノフェニル) - 2 - シアノ -24 ーパンタジエン酸、5 - (4 - ジエチルア ミノフェニル - 2-シアノ-2.4 -ペンタジエ ン酸、5-(4-ジブコピルアミノフェニル、-2-シアノーに4 -ペンタジエン酸、5-〈4-メチルオキシベンソイレ) ー2ーシアノー2.4 ー ペンタジエン酸、5ー(4ーメチルフェニル・ー 2ーシアノー2.4 ーペンタジニン酸、5ー(4ー エチルフェニルトー2ーシアノー2,4 ーペンタジ エン酸、5 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 -シアノーに4 ーペンタジエン酸、5 ー(4 ーエチ ルチオフェニル)-2-シアノ-2,4 -ペンタジ エン酸, 5-(4-プロピルチオフェニル)-2 - シアノー2,4 - ペンタジエン酸、5 - (4 - 二 トロフェニル) - 2 -シアノ-2,4 -ペンタジエ ン酸、5-(4-シアノフェニル)-2-シアノ -2.4 -ペンタジエン酸、5-(4-アセトアミ

6 - ヘキサトリエン酸、7- (4-エチルフェニ ル) -2-シアノ-2,4,6 - ヘキサトリエン酸. 7 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - シアノー 2,4,6 -ヘキサトリエン酸、7-(4-エチルチ オフェニル)-2-シアノ-2.4,6 -ヘキサトリ エン酸, 7-(4-プロピルチォフェニル)-2 ーシアノー2.4.6 ーヘキサトリエン酸, 7ー(4 ーニトロフェニル)-2-シアノ-2,4,6 -ヘキ サトリエン酸、7-(4-シアノフェニル)-2 ーシアノー2,4,6 ーヘキサトリエン酸, 7-(4 ーアセトアミドフェニル)-2-シアノー2,4,6 - ヘキサトリエン酸,て一(4ープロピルアミド フェニル)-2-シアノ-2,4,6 -ヘキサトリエ ン酸、7-(4-メチルアミノベンソイル)-2 - シアノー2,4,6 - ヘキサトリエン酸, 7- (4 -アセトキシフェニル)-2-シアノ-2,4,6 -ヘキサトリエン酸,などを挙げることができる。 これらのシアノカルボン酸の共役連鎖は、相互に トランスであるほうが構造上安定であるが、必ず しもすべてトランスであることが本発明の必須条

ドフェニルリー2ーシアノー2 4 ーベンタジエン 飯、5- 、4-プロピル下ミドフェニル)-2-シアノー2.4 ーベンタジエン酸、5ード4ーメデ ルアミノベンソイルトー2ーシアノーミエーベン タジエン酸、5-(4-アセトキシフェニル・-2~シアノー2.4 ーペンタジエン酸、7~(4~ メトキシフェニル) - 2 - シアノ - 2,4,6 - 1 キ サトリエン酸、アー(4-エトエシフェエル)-2~シアノー2,4,5 ~ハキサトリエン酸。7~ (4-プロピルオキシフェニル)-2-シアノー 2,4,6 一八キサトリエン酸、アー(4ープチルオ キシフェニル) -2-シアノ-2,4,6 -ヘギサト リエン酸、7-(4-ジメチルアミノフェニル) - 2-シアノ-2,4,6 - ヘキサトリエン酸、7-(4-ジエチルアミノフェニル) -2-ジアノー 2.4.6 - ヘキサトリエン酸. 7- (4-ジプロピ ルアミノフェニル)-2-シアノ-1,4,6 -八キ サトリエン酸、7-(4-メチルオキシベンソイ  $\nu$ ) -2-シアノ-2,4.5 - へキサトリエン酸,7- (4-メチルフェニル) -2-シアノ-2,4,

件であることはない。

炭素数10~22の直鎖アルキル基を含むアミンと しては下記一般式(Ⅱ)で表わされるアミンがある。

式中、m, m'は同一または異なる10~22の整数、n は 2 ~14の整数、k は 2 または 3 、 - A ' r - は炭素数 6 ~14の二価の芳香族炭化水素基、 - Q及び一份は同一または異なる水素原子または炭素数 1 ~5 のアルキル基を表わす。

一般式(Ⅱ) においてーA ' r ーとして、フェニ シン基、ピフェニレン基、ナフチンン基、ピナフ チレン基。アンスレニル墨などがある。

○及びWとして、水素原子、メチル基、エチル 基、プロビル基、ロープチル基、ローベンチル基 などがある。

一般式(L)に示すアミンは、基本的骨格を2 塩基アミノ酸に準拠しており、ダルタミン酸、ア スパラギン酸の誘導体であればよい。特にカルボ ン酸基が直鎖状の長鎖の炭化水素エステル置換さ れていることが規則性薄膜構造体を形成させるの に必須であり、炭化水素の炭素数は、10以上22以 下であることが望ましい。10以下であれば、炭化 水素基同士の複集力が弱すぎるために安定な単分 子膜が形成されず、また炭素数が22以上であれば、 疎水基効果が強すぎるために炭化水素基が折れ曲 がるような現象が生起して、本発明の目的とする 規則的構造体が形成されない。一方、一般式(Ⅱ) のアミノ基は、芳香族アミドで修飾されておれば よく、かかる芳香族基としては、上記のものが選 ばれるが、実用上、また構造安定上、フェニレン 基が最も望ましい。この芳香族基は、オキシメチ

薄膜構造体の形成は、前記公知のラングミュー アプロジェット法(LB法)によって行うことが できる。特に、通常では、累積構造体を形成させ るのが困難な低分子のカルボン酸(I)を規則性 薄膜構造体として形成させることが可能となる。 かかる目的の為に、カルボン酸(I)をそのまま で、あるいは1~3価の金属水酸化塩、あるいは 炭酸塩,重炭酸塩を含む、pH5~13の水溶液に加 え、カルボン酸の金属塩を一旦形成させた後、そ の温度を1~45℃として、この水杷に前記一般式 (Ⅱ)で示されるアミンを展開,辭簠することで、 カルポン酸の長鎖アミン塩を形成させることがで きる。この時、前記アミンは炭素数1~10のアル キルバライドを形成していることが望ましく、こ のハライドはカルボン酸の金属塩と水溶性の無機 の塩を形成して、所望とする長鎮アンモニウム塩 が形成されることとなる。

このようにして、形成された長額アンモニウム 塩は、適当な清浄な基材の上に一定圧力下、望ま しくは2~EOMN/m の圧力で、常法により写し取

レン基で接続されているが、メチレン基の繰り返 しは、構造の安定性の観点から2~14であればよ い。このメチレン基の一方の端は、3~4 般のア ミノ基になっていることが必須で、このアミノ基 が、一般式(11)のカルボン酸と安定な推を形成 であ。

一般式(Ⅱ)に示すアミンとしてグルタミン酸 オクタデシル誘導体,グルタミン酸ドデシル誘導 体がある。

ることができる。一般にこの圧力以下では、安定 な単分子膜が形成されず、またこの圧力以上では 単分子膜に崩壊が生起し、所望とする累積膜が得 られない。

上述の薄膜構造体は、膜の厚み方向の規則性が良好な為に、例えば電気絶縁材料。電子材料の半導体素子材料として用いることもできるし、表面の平滑性、規則性構造の特性のために、導波路、非線形光学素子。電気光学素子ら各種光学素子への応用が可能となる。

#### 〔実施例〕

以下に実施例をあげて本発明を詳述する。

#### 合成例 7

 $\frac{5-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-シア}{/-2,4-ペンタジェン酸(1) の合成$ 

2.55g の水酸化ナトリウムの100 ㎡水溶液にシアノ酢酸メチル5.97g を加え、更に攪拌下にロージメチルアミノシンナモイルアルデヒド9.55g を加えて85つに加熱し、40時間攪拌を期続する。反

## 特別平2-193954(6)

## . - •

## 合成例 2 3- (4-ジメチルアミノフェニル) - 2-シア

## <u> ノプロペン酸(2) の合成</u>

13.77gの水酸化ナトリウムの400 配水溶液にシアノ酢酸メチル34.80gを溶解させた後、窒素雰囲気下にロージメチルアミノベンズアルデヒド34.01gを加え、エタノール200 配を加えて均一溶

液とする。遠流下門膝間攪拌を続けた後、11規定 塩酸に反応液を加え沈霰を得る。この固体をメタ ノール/エタノール混合液で再結晶を2回繰り返 し13.51gの針状結晶を視た。収集37%,配点225 ~228 つ,元素分析値○65.82 %,日5.56%,○ 12.75 %となり、計算値○65.14 %,H5.60%, ○12.96 %と良い一致を示した。 2 max は399 ma であった。

同様の方法で、別表1の各種カルボン酸を合成 した。

表 1

化合物番号	構 造	融点(で)	2 max
2	NOz-CeHi-OH=O(ON)000H	208	302nm
3	$CH_1 - C - CGH_4 - CH = C (CN) COOH$	229	320nm
4	H-C44-CH=C(CN) COOH	210	295กส
5	CHS-CH=CH-CH=C (CN) COOH	212	320nm
6	CH - CH - CH - CH - CH - C (CN) COOH	238	360nm
7	CHs-CH=CH-Ch=CH-OH-O(ON) 00011	<u> </u>	

λmax の測定はメタノール中で実施

#### 実施例 1

- 同仁化学製のダルタミン酸オクタデシル誘導体 ○下記式、以下C16G L しと略)

0<sub>18</sub>H<sub>37</sub>C = 00 = 0 H N H = 00 = Qth = 0<sub>18</sub>H<sub>37</sub>C = 00 (0th):

- O - O出され N (Chais Sr 6.43mHのクロロホルム溶液を調製する。

Ma C H (148mm, 並びに5 - ( 4 - ジメチルアミノフェニル) - 2 - シアノー2.4 - ペンタジエン酸 0.043mm を含む水質を17℃に設定し、C 18 G ししのクロコホルム溶液を展開する。約20分静置後、C.5 cm/分の速度で圧縮した。図1に示したように崩壊圧50mN/m と安定な凝集膜の形成が認められた。

上記のように形成された塩分子膜を、圧縮圧25mn/mで垂直浸漬法で、石英板の昇降を繰り返した。基板の下降時には、単分子膜の転移は起こらず、上昇時には転移比1.0で転移することが観測された。この操作を繰り返したところ再現良く上昇時のみ単分子膜が転移することが認められた。

めた。第4図に示すごとく崩壊圧は、60mk/m以上の安定な膜が形成された。この単分子膜も実施例1と同様に、石英基板に対して下降時には累積されず、上昇時にのみ転移比1.0 で累積され、乙膜であることが疑められた。この累積膜のX線回折から厚み方向に規則性の存在が認められた。

#### 実施例3

実施例1で示されるC18GLUの代わりに、下記に示すドデジルエステル誘導体(以下C12GLUと略)

 $C_{12}H_{25}O - CO - CHNH - CO - C_6H_4 - C_{12}H_{25}O - CO - (CH_2)_2$ 

 $- O (CH_2) \cdot N (CH_3) \cdot 3 \cdot Br$ 

0.4mH のクロロボルム溶液を作成し、合成例2で示された3ー(4ージメモルアミノフェニル)ー 2ーシアノプロペン酸を用いる以外は、実施例1 と同じ条件に設定し、単分子膜の形成。並びに累 機膜の作成を行った。この累積膜も基板上昇時の おに累積される2膜の形成が観測された。 この操作を3回綴り返した。〇 16G L し 単独的 投入 ハルを第2区に示した。〇 16G L し 単独に示した。〇 16G L し 単独に示した。〇 16G L と ーペンタンエニル)が認った。アファン 数に応じて、アファン 数に応じる。〇 17 と ーペンタンで吸光度が増大することであることを意味している。

#### 実施例2

表1の化合物3を用いる以外は、実施例1と全 く同様にして、単分子膜の表面圧-面積曲線を求

### 実施例4~8

実施例1と同様に累積膜を作成した。表2に結果を示す。

表 2

実施	アミン	カルボン	崩壊圧	累積膜形態
例		酸	(m/km)	(転移比)
4	C18GLU	合成例 4	30	Z(1.01)
5	"	r 7	40	Z (0.85)
6	"	<i>"</i> 5	4.5	Z (0.8G)
7	C12GLU	, 7	42	Z (0.75)
8	"	<i>"</i> €.	4 1	Z (0.70)

#### 4. 区面の簡単な説明

第1図は、5~(4~ジメチルアミノフェニル) ~2~シアノ~2、4~ペンタジエン酸を含む〇18 GLじの表面圧~面積曲線を示し、第2図は該累 積膜の紫外可視吸収スペクトルを示し、第3図は 該累積膜のX線回折の小角側のパターンを示す。 第4図は、3~(4~ジメチルアミノフェニル)

待開手2-193954 (8)

ー 2 - シアノプロペノン酸を指む C 18 3 にしの表 面写一面積曲線を示す。

特許出願人 華 人 株 式 会 社 代理人 弁理士 前 田 純 博園





